



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

**0 214 932
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
28.09.88

(51) Int. Cl.⁴ : **C 10 M135/20, C 07 C149/36,
C 07 C149/273, C 08 K 5/37**

(21) Anmeldenummer : 86810370.6

(22) Anmeldetag : 20.08.86

(54) **Schwefelhaltige Phenolderivate enthaltende Schmiermittel- und Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen und neue schwefelhaltige Phenolderivate.**

(30) Priorität : 26.08.85 CH 3659/85

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
18.03.87 Patentblatt 87/12

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : 28.09.88 Patentblatt 88/39

(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB IT

(56) Entgegenhaltungen :
EP-A- 0 166 696
DE-A- 3 414 297
FR-A- 2 387 059
US-A- 4 108 831

(73) Patentinhaber : CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder : Wirth, Hermann O., Dr.
Lessingstrasse 24
D-6140 Bensheim 3 (DE)

EP 0 214 932 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft schwefelhaltige Phenolderivate enthaltende Schmiermittel- und Hydraulikflüssigkeitszusammensetzungen, neue schwefelhaltige Phenolderivate, sowie die Verwendung von solchen Derivaten als Additive für Schmiermittel, Hydraulikflüssigkeiten und Elastomere.

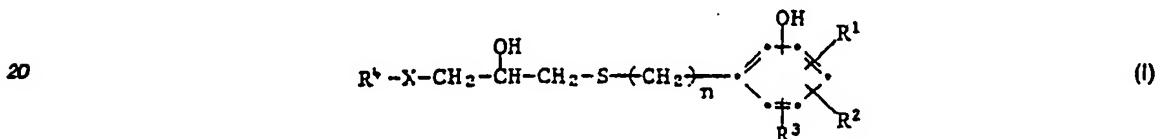
Mineralischen und synthetischen Schmiermitteln werden üblicherweise Zusatzstoffe zur Verbesserung der Gebrauchseigenschaften zugesetzt. Von besonderer Bedeutung sind Additive, welche die zu schmierenden Teile vor Reibungsabnutzung schützen. An solche Additive wird die Anforderung gestellt, dass sie das Lasttragvermögen des Schmiermittels erhöhen, nicht korrodierend auf die zu schmierenden Metallteile wirken und eine gute Hitzebeständigkeit besitzen.

Hierfür werden heute vorzugsweise phosphor- und schwefelhaltige Verbindungen verwendet wie z. B. Dialkyldithiophosphate gemäss der DE-A 29 21 620.

Schwefelhaltige Phenolderivate und deren Herstellung sind z. B. aus der US-A 4 108 831 bekannt, wo ihre antioxidative Wirkung im Zusammenhang mit der Stabilisierung von Polymeren beschrieben wird.

Es wurde gefunden, dass bestimmte schwefelhaltige Phenolderivate Schmiermitteln und Hydraulikflüssigkeiten gute Hochdruck- und Verschleisschutz-Eigenschaften vermitteln.

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und mindestens eine Verbindung der Formel I



worin X für $-S-$, $-O-$, $-CO-O-$, $-CH_2-$ oder $-NR^5-$ steht und R^5 Wasserstoff oder C_1-C_8 -Alkyl ist, n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_{12} -Alkyl sind, R^3 für Wasserstoff oder Methyl steht und R^4 C_1-C_{22} -Alkyl, C_5-C_8 -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C_1-C_8 -Alkylresten substituiertes Aryl, C_7-C_{12} -Aralkyl oder die Gruppe



worin R^1 , R^2 , R^3 und n die angegebene Bedeutung haben, ist.

Hierbei hat X vorzugsweise die Bedeutung $-S-$, $-O-$, $-CH_2-$ oder $-CO-O-$, insbesondere $-S-$ oder $-O-$, und steht besonders bevorzugt für $-S-$. Handelt es sich bei X um die Gruppe $-NR^5-$, so ist R^5 bevorzugt C_1-C_8 -Alkyl und besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl. Bedeutet X $-CO-O-$, so ist das Carbonyl-C-Atom mit dem Rest R^4 verbunden.

n ist eine ganze Zahl 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1 und besonders bevorzugt 1.

R^1 und R^2 stellen vorzugsweise geradkettige oder verzweigte C_1-C_{12} -Alkylsubstituenten dar, die beispielsweise die Bedeutung Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-, sec.- oder tert.-Butyl, Pentyl, 1-Methylpentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, 1-Methylheptyl, n-Octyl, geradkettiges oder verzweigtes Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl haben.

R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Methyl oder einen geradkettigen oder verzweigten, vorzugsweise tertiären C_4-C_8 -Alkylrest, wobei insbesondere mindestens einer der beiden Reste für den genannten tertiären Alkylrest steht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Schmiermittel haben R^1 und R^2 in Verbindungen der Formel I unabhängig voneinander die Bedeutung Methyl oder tert.-Butyl, wobei insbesondere mindestens einer der beiden Reste für tert.-Butyl steht.

Die Reste R^1 und R^2 können verschieden oder gleich, bevorzugt gleich, sein.

R^3 hat vorzugsweise die Bedeutung Wasserstoff.

Besonders bevorzugt sind Schmiermittel, enthaltend eine Verbindung der Formel I, worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander Methyl oder tert.-Butyl sind und R^3 Wasserstoff bedeutet.

R^4 in der Bedeutung C_1-C_{22} -Alkyl stellt einen geradkettigen oder verzweigten C_1-C_{22} -Alkylsubstituenten dar, der beispielsweise die Bedeutung Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-, sec-, tert.-Butyl, Pentyl, 1-Methylpentyl, n-Hexyl, 2-Ethylhexyl, n-Heptyl, 1-Methylheptyl, n-Octyl, geradkettiges oder verzweigtes Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl hat.

R^4 steht vorzugsweise für einen geradkettigen oder verzweigten C_2-C_{12} -Alkylrest und besonders

bevorzugt für einen tertiären C₄-C₉-Alkylrest, wobei z. B. unter tert.-Octyl solch ein Rest verstanden werden soll, wie er für tertiäres Octyl-mercaptan in « Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 23, Seite 181-182, Verlag Chemie, Weinheim » beschrieben ist, und somit X an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist.

- 5 Bedeutet R⁴ C₃-C₈-Cycloalkyl, handelt es sich z. B. um Cyclopentyl, Cyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl oder Cyclooctyl; R⁴ ist hierbei vorzugsweise C₅-C₈-Cycloalkyl.

- Ist R⁴ einfach oder zweifach mit C₁-C₈-Alkylresten substituiertes Aryl, handelt es sich vorzugsweise um einfach oder zweifach mit geradkettigen oder verzweigten, C₁-C₈-Alkylresten, z. B. mit Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-, sec. oder tert.-Butyl-, n-Pentyl-, 1-Methylpentyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Heptyl-, 1-Methylheptyl- oder n-, sec. oder tert.-Octyl-Resten substituiertes Phenyl. R⁴ ist hierbei bevorzugt ein Phenylrest mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkyl-substituenten, wobei im Fall von zwei C₁-C₄-Alkyl Substituenten diese gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, sein können.

- Bedeutet R⁴ C₇-C₁₂-Aralkyl, so kann es sich z. B. um einen Benzyl-, α-Methylbenzyl-, α,α-Dimethylbenzyl-, 1-Phenylethyl-, 2-Phenylethyl-, 2-Phenylpropyl-, 3-Phenylpropyl-, 4-Phenylbutyl- oder Phenylhexyl-Rest handeln. Bevorzugt ist R⁴ hierbei ein C₇-C₁₀-Aralkylsubstituent und besonders bevorzugt ein Benzylrest.

R⁴ kann ausserdem die Gruppe



- 25 darstellen, worin R¹, R², R³ und n die angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt bedeutet R⁴ C₁-C₂₂, insbesondere C₂-C₈, vor allem C₂-C₁₂-Alkyl oder C₅-C₈, insbesondere C₅-C₈, vor allem C₈-Cycloalkyl; vor allem aber C₄-C₁₂-Alkyl.

- 30 In den Verbindungen der Formel I kann sich die phenolische Hydroxygruppe in 2-, 3- oder 4-Stellung zum Rest R⁴-X-CH₂-CH(OH)-CH₂-S-(CH₂)_n befinden, wobei die 2- und 4-Stellung und insbesondere die 4-Stellung bevorzugt ist.

Die Reste R¹ und R² sind vorzugsweise in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe angeordnet.

- 35 Bevorzugt werden Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel und wenigstens eine Verbindung der Formel I, wobei in den Verbindungen der Formel I X-S-, -O-, -CH₂- oder -CO-O-, insbesondere -S- oder -O-, vor allem -S-, bedeutet, n 0 oder 1 ist, R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder tertiäres C₄-C₈-Alkyl stehen, R³ Wasserstoff ist und R⁴ C₂-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiertes Aryl oder C₇-C₁₀-Aralkyl darstellt.

- 40 Ferner sind jene Zusammensetzungen zu erwähnen, die ein Schmiermittel und mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten, worin X für -S-, -O-, -CH₂- oder -CO-O- steht, n 0 oder 1 ist, die phenolische OH-Gruppe in 4-Stellung steht, R¹ und R² die ortho-Stellungen zur phenolischen OH-Gruppe besetzen und unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl bedeuten, R³ Wasserstoff ist und R⁴ C₂-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet.

- 45 Die Verbindungen der Formel I sind teilweise neu. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher neue Verbindungen der Formel I, worin X-S-, -O-, -CO-O- oder -CH₂- ist, n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl sind, R³ für Wasserstoff oder Methyl steht und R⁴ C₂-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C₁-C₈-Alkylresten substituiertes Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl oder, falls n 1, 2 oder 3 ist, auch die Gruppe



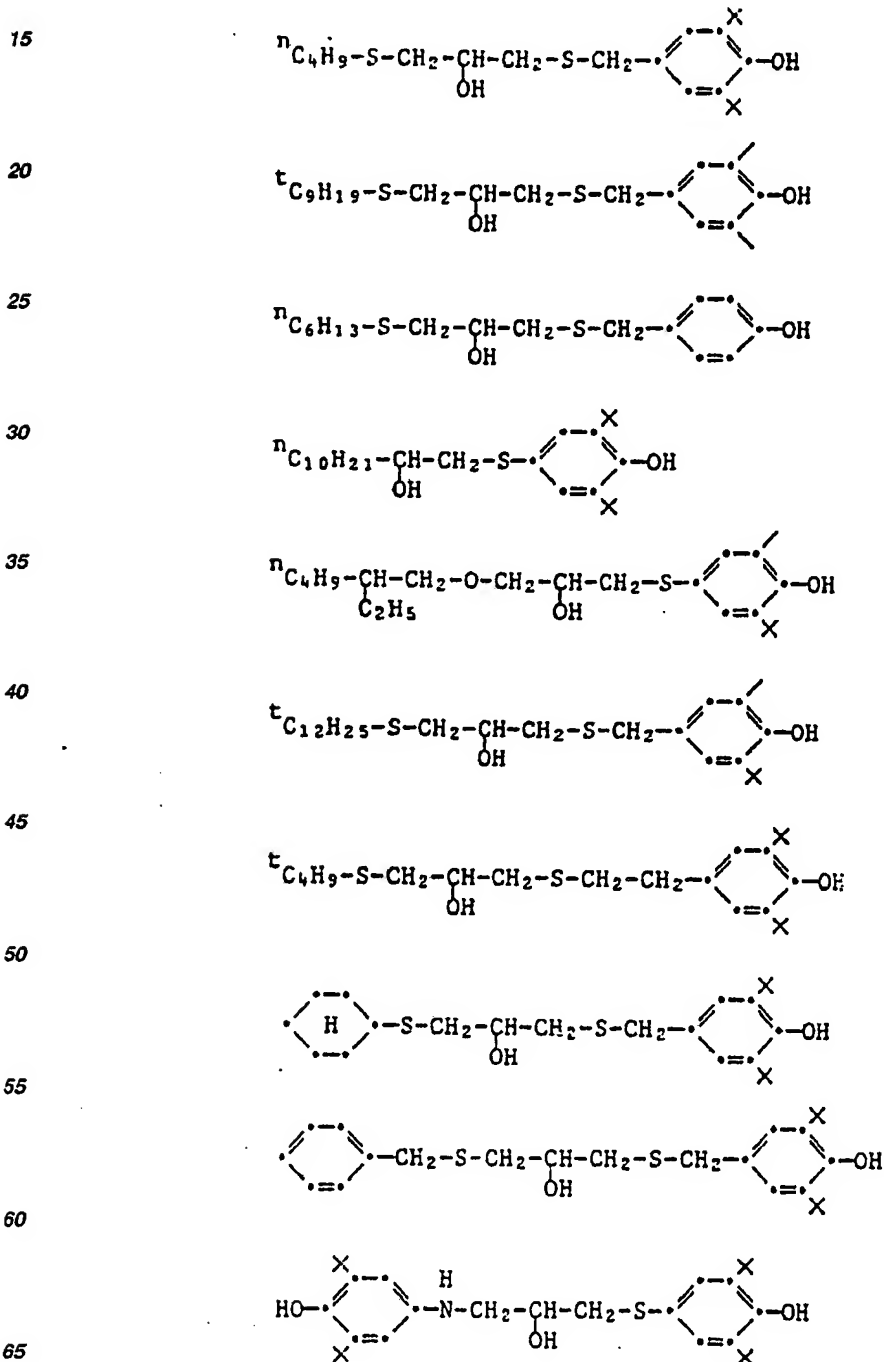
- 60 worin R¹, R² und R³ die angegebene Bedeutung haben, ist. Hierbei gelten für R¹, R², R³, R⁴, X und n die zuvor geschilderten Bedeutungen und Bevorzugungen.

- Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin X-S-, -O-, -CH₂- oder -CO-O- bedeutet, n 0 oder 1 ist, R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder tertiäres C₄-C₈-Alkyl stehen, R³ Wasserstoff ist und R⁴ C₂-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiertes Aryl oder C₇-C₁₀-Aralkyl darstellt.

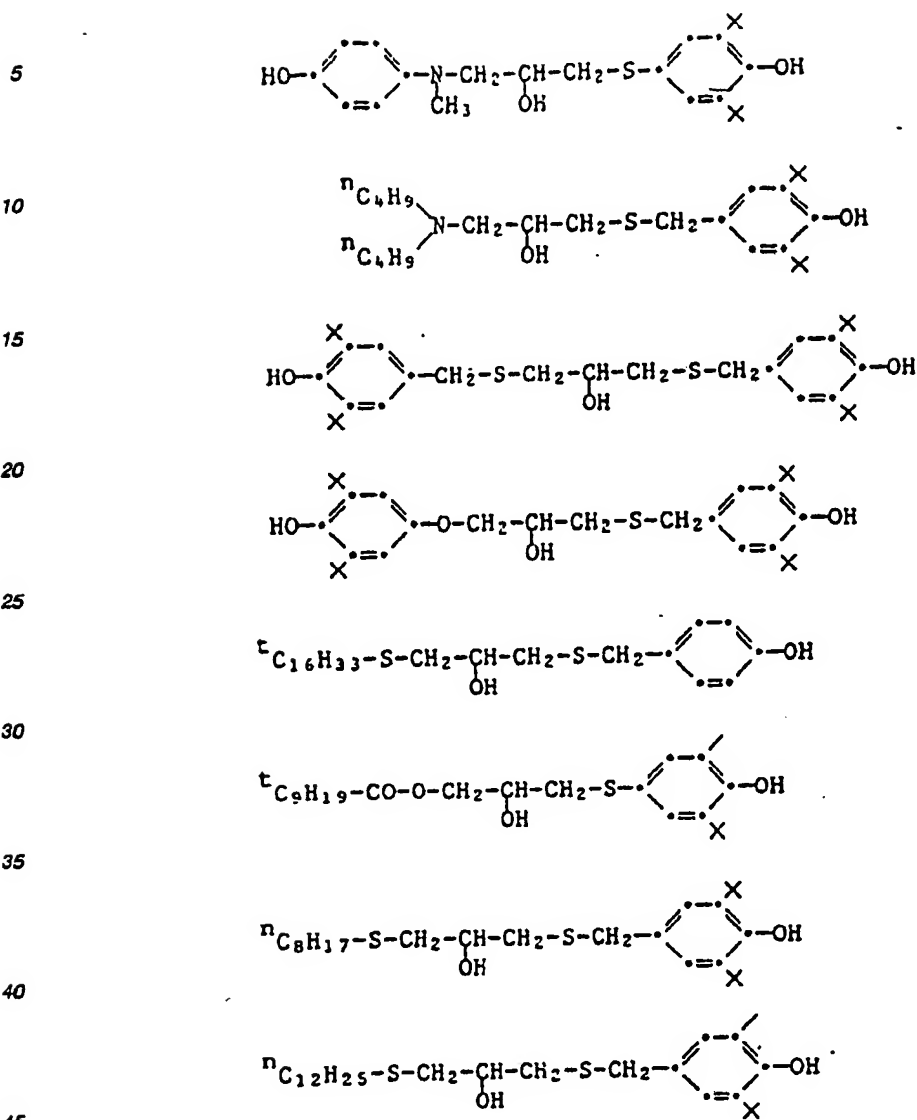
Auch bei den neuen Verbindungen der Formel I sind jene bevorzugt, worin R⁴ C₁-C₂₂-Alkyl (insbesondere C₂-C₁₈-, vor allem C₂-C₁₂-Alkyl) oder C₅-C₈-Cycloalkyl (insbesondere C₅-C₆-, vor allem C₆-Cycloalkyl) bedeuten, wobei C₄-C₁₂-Alkyl besonders bevorzugt ist; fern r jene, worin X —O— oder —S—, insbesondere letzteres bedeutet; ferner solche, worin die phenolische OH-Gruppe in 4-Stellung steht, vor allem jene, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Methyl oder t. rt.-Butyl bedeuten und die beiden ortho-Stellungen zur OH-Gruppe besetzen. Dabei trägt vorzugsweise mindestens eine dieser ortho-Stellungen einen tert.-Butylrest.

Besonders bevorzugt sind jene neuen Verbindungen der Formel I, worin X für —S—, —O—, —CH₂— oder —CO—O— steht, n 0 oder 1 ist, die phenolische OH-Gruppe in 4-Stellung steht, R₁ und R₂ die ortho-Stellungen zur phenolischen OH-Gruppe besetzen und unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl bedeuten, R₃ Wasserstoff ist und R₄ C₂-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet.

Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:



(Fortsetzung)



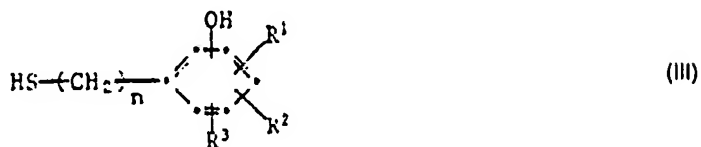
Die Verbindungen der Formel I können in an sich bekannter Weise, z. B. durch Umsetzung einer Glycidylverbindung der Formel II

50



55 mit einer sulfidischen Verbindung der Formel III.

60



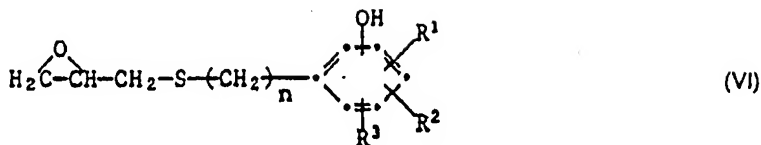
erhalten werden.

65

Die Verbindungen der Form I können auch z. B. mittels Umsetzung einer Verbindung



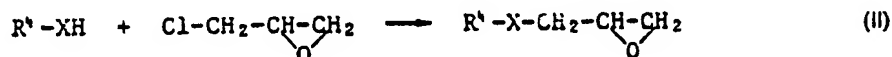
mit einem phenolischen Glycidylthioetherderivat der Formel IV



hergestellt werden.

Hierbei haben R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , X und n jeweils die zuvor angegebene Bedeutung.

Die Verbindungen der Formel II sind in an sich bekannter Weise, z. B. durch folgende Reaktion, zugänglich :



Die Verbindungen der Formel III sind z. B. aus den US-A 4 108 831 oder 4 165 333 bekannt, oder können z. B. entsprechend der EP-A 35472 oder analog G. Scott, Mater. Plast. Elastomeri 1977, S. 298-301 hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel IV sind z. B. aus T. Fujisawa et al., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 12, S. 557-559 (1974) teilweise bekannt, oder können analog hergestellt werden.

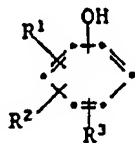
Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin $n = 1$, besteht darin, ein Phenol der Formel



mit einer Verbindung der Formel



umzusetzen. Auch diese Reaktion ist an sich bekannt und z. B. in der US-A 2 417 118 beschrieben. Die Ausgangsmaterialien der Formeln V und VI sind ebenfalls bekannt und können nach üblichen Methoden erhalten werden. Die Verbindungen der Formel V können z. B. durch Umsetzung eines Phenols der Formel



mit Formaldehyd oder einer Formaldehyd freisetzenden Verbindung und einem Amin der Formel HNR^5R^6 erhalten werden. Dabei bedeuten R^5 und R^6 wie in Formel V beispielsweise H, Alkyl (z. B. C_1 - C_8 -Alkyl), substituiertes Alkyl (z. B. mit OH, CH), Benzyl, Cycloalkyl, oder zusammen mit dem N-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten Heterocyclus. Bevorzugt bedeuten R^5 und R^6 C_1 - C_8 -Alkyl.

Mit den erfindungsgemässen schwefelhaltigen Phenolderivaten werden Schmiermittel- und Hydraulikflüssigkeit-Additive bereitgestellt, die sich durch gute Hochdruck-, Verschleisschutz- und Antioxi-dans-Eigenschaften auszeichnen. Die Verbindungen der Formel I wirken schon in sehr geringen Mengen in Schmiermitteln und Hydraulikflüssigkeiten. So zeigen z. B. mineralische und synthetische Schmieröle, sowie deren Gemisch und Hydraulikflüssigkeiten, welche mit 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Schmiermittel, und vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-% einer Verbindung der Formel I ausgestattet sind, ausgezeichnete Eigenschaften. Die in Frage kommenden Schmiermittel sind dem Fachmann geläufig, und z. B. in « Schmierstoffe und verwandte Produkte » (Vielag Chemie, Weinheim, 1982) beschrieben.

Besonders geeignet sind die Zusätze der Formel I für den Einsatz in nichtautomatisch n, und

insbesondere in automatischen Getrieben von Automobilen. Außerdem können sie hervorragend Dienste in Motorenölen, Diesellokomotivmotorenölen oder Turbinenölen leisten.

Die Erfindung betrifft daher auch die Verwendung von Verbindungen der Formel I sowie der neuen Verbindungen der Formel I als Additive für mineralische und synthetische Schmiermittel. Hierbei gilt es für R¹, R², R³, R⁴, X und n die zuvor genannten Bevorzugungen.

Die Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunkt-niedriger, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruck-Zusätze und Antiverschleiss-Additive.

10

Beispiele für weitere phenolische Antioxidantien

1. Alkylierte Monophenole

- 15 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol
 2,6-Di-tert-butylphenol
 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol
 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol
 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol
 20 2,6-Di-tert-butyl-4-iso-butylphenol
 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol
 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol
 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol
 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol
 25 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenyl
 o-tert-Butylphenol

2. Alkylierte Hydrochinone

- 30 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol
 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon
 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon
 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol

35 3. Hydroxylierte Thiodiphenylether

- 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)
 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol)
 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol)
 40 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)

4. Alkyliden-Bisphenole

- 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol)
 45 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol)
 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol]
 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol)
 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol)
 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)
 50 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol)
 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-iso-butylphenol)
 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol]
 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol]
 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol)
 55 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol)
 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan
 2,6-Di-(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol
 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecyl-mercaptobutan
 Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat]
 60 Di-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-dicyclopentadien
 Di-[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert-butyl-4-methyl-phenyl-terephthalat.

5. Benzylverbindungen

- 65 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol

- Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester
 Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithiol-terephthalat
 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat
 5 1,3,5-Tris-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-di-octadecylester
 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonsäure-monoethylester
 Calcium-saltz.
- 10 6. Acylaminophenole
- 4-Hydroxy-laurinsäureanilid
 4-Hydroxy-stearinsäureanilid
 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin
 15 N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester:
7. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure
- mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit
- 20 Methanol Diethylenglycol
 Octadecanol Triethylenglycol
 1,6-Hexandiol Pentaerythrit
 Neopentylglycol Tris-hydroxyethyl-isocyanurat
 Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid
- 25 8. Ester der β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure
- mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit
- 30 Methanol Diethylenglycol
 Octadecanol Triethylenglycol
 1,6-Hexandiol Pentaerythrit
 Neopentylglycol Tris-hydroxyethyl-isocyanurat
 Thiodiethylenglycol Di-hydroxyethyl-oxalsäurediamid
- 35 9. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B.
- N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethylendiamin
 N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethylendiamin
 N,N'-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.
- 40 Beispiele für aminische Antioxidantien :
- N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin
 N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin
 45 N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin
 N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin
 N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin
 N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin
 N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin
 50 N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
 N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin
 N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin
 N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin
 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin
 55 N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin
 Diphenylamin
 4-Isopropoxy-diphenylamin
 N-Phenyl-1-naphthylamin
 N-Phenyl-2-naphthylamin
 60 octyliertes Diphenylamin
 4-n-Butylaminophenol
 4-Butyrylamino-phenol
 4-Nonanoylamino-phenol
 4-Dodecanoylamino-phenol
 65 4-Octadecanoylamino-phenol

- Di-(4-methoxy-phenyl)-amin
 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol
 2,4'-Diamino-diphenylmethan
 4,4'-Diamino-diphenylmethan
 5 N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan
 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan
 1,2-Di-(phenylamino)-propan
 (o-Tolyl)-biguanid
 Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin
 10 tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamino
 Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenylaminen.

Beispiele für Metallpassivatoren sind :

- für Kupfer, Z. B. :
 15 Benztriazol, Tetrahydrobenztriazol, 2-Mercaptobenzthiazol, 2,5-Di-mercaptothiadiazol, Salicyliden-propylendiamin, Salze von Salicylaminoguanidin.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind :

- 20 a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z. B. : N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Dodecenybernsteinsäure-anhydrid, Alkenylbernsteinsäure-Halbesther, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.
 b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z. B. :
 I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von
 25 organischen und anorganischen Säuren, z. B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.
 II. Heterocyclische Verbindungen, z. B. :
 Substituierte Imidazoline und Oxazoline.
 c) Phosphorhaltige Verbindungen, z. B. :
 Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern.
 30 d) Schwefelhaltige Verbindungen, z. B. :
 Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind z. B.

- 35 Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere,
 Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere.

Beispiele für Stockpunktniedriger sind z. B. :

- 40 Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

Beispiele für Dispergiermittel/Tenside sind z. B. :

- 45 Polybutenylbernsteinsäure-imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

Beispiele für Verschleisschutz-Additive sind z. B. :

- 50 Schwefel und/oder Phosphor und/oder Halogen enthaltende Verbindungen, wie geschwefelte pflanzliche Öle, Zinkdialkyldithio-phosphat, Tritolyl-phosphat, chlorierte Paraffine, Alkyl- und Aryldisulfide.

- Die neuen Verbindungen der Formel I eignen sich ausserdem sehr gut als Additive (Stabilisatoren) für Elastomere, welche sie gegen Zerstörung und Abbaureaktionen stabilisieren, die insbesondere durch oxidative Prozesse hervorgerufen werden. Die vorliegende Erfindung betrifft daher, neben deren
 55 Verwendung als Additive für Schmiermittel, auch die Verwendung der neuen Verbindungen der Formel I als Additive (Stabilisatoren) für Elastomere. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung neben Schmiermittelzusammensetzungen, die neue Verbindungen der Formel I enthalten, auch Zusammensetzungen, die ein Elastomer und mindestens eine neue Verbindung der Formel I enthalten.

Als Elastomere kommen z. B. folgende Materialien in Betracht :

- 60 A) Polydiene, wie beispielsweise Polybutadien, Polyisopren oder Polychloropren ; Blockpolymere, wie beispielsweise Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol oder Acrylnitril/Butadien-Copolymere.
 B) Copolymere von Mono- oder Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Aethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Aethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Aethylen-Vinylacetat-Copolymere sowie Terpolymere von Aethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien
 65 oder Aethylidennorbornen.

C) Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chlórsulfoniertes Polyäthylen, Epichlorhydrin-Homo- und -Copolymere, Chlortrifluoroäthylen-Copolymere, Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.

D) Polyurethane, die sich von Polyäthern, Polyestern und Polybutadien mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten sowie deren Vorprodukte.

E) Naturkautschuk.

F) Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren.

G) Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z. B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Gegebenenfalls liegen diese Elastomere als Latices vor und können als solche stabilisiert werden. Bevorzugt sind Zusammensetzungen, welche als Elastomeres ein Polydien, wie Polybutadien-

Kautschuk, ein halogenhaltiges Polymer, wie Polyvinylidenfluorid, oder ein Polyurethan enthalten.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten zweckmässig 0,01-10 Gew.-% mindestens einer neuen Verbindung der Formel I, bezogen auf das Elastomer, insbesondere 0,05-5,0 Gew.-%. Gemische von Stabilisatoren der Formel I können ebenfalls eingesetzt werden.

In der Praxis können die neuen Verbindungen Phenole der Formel I auch in Elastomeren zusammen mit anderen Stabilisatoren eingesetzt werden.

Als weitere Additive, mit denen zusammen die erfindungsgemäss verwendeten Stabilisatoren eingesetzt werden können, sind beispielsweise zu nennen:

1. Weitere Antioxidantien

Als Beispiele für Antioxidantien kommen jene in Betracht, die weiter oben unter den Punkten 1. bis 9. unter der Überschrift « Beispiele für weitere phenolische Antioxidantien » in Zusammenhang mit der Aufzählung von fakultativen Bestandteilen der erfindungsgemässen Schmiermittelzusammensetzungen angeführt sind.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethyl-butyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-tert.butyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.-amyl-, 3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-Derivat.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2,4'-Tri-hydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z. B. 4-tert.butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäure-2,4-di-tert.butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoesäurehexadecylester.

2.4. Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketonoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bersteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylen-diamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-tetracarbonsäure, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon).

2.7. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-

tert.butyl-oxanilid, Gemisch von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituiert n Oxaliniden.

3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tri-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Disodecylpentaerythritdiphosphit, Di-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercapto-benzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercapto-benzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie z. B. 4-tert.Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenyllessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit.

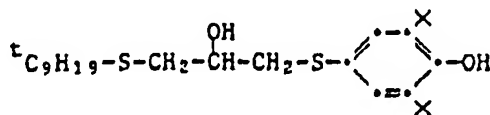
10. Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Die Einarbeitung der neuen Verbindungen der Formel I kann beispielsweise durch Einmischen derselben und gegebenenfalls weiterer Additive nach den in der Technik üblichen Methoden, vor oder während der Formgebung, oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels, erfolgen. Die neuen Verbindungen der Formel I können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Kunststoffen zugesetzt werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können in verschiedenster Form angewendet werden, z. B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitte.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher:

Beispiel 1



23,8 g (0,1 mol) 4-Mercapto-2,6-di-tert.-butyl-phenol werden in 25 ml Toluol gelöst und nach Zusatz von einer Spatelspitze Natrium-hybrid auf 80 °C erwärmt. Anschliessend werden bei dieser Temperatur 22,7 g (0,105 mol) tert.-Nonyl-glycidyl-thioether unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 Minuten bei 80 °C nachgerührt, filtriert, und an einem Rotationsdampfer eingedunstet.

Ausbeute : 43,1 g = 95 % d.Th., viskose Flüssigkeit

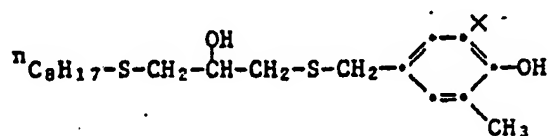
$$n_{20}^D : 1,5369$$

Beispiel 1 2-6 : Analog zu Beispiel 1 werden weitere Verbindungen hergestellt, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Tab lle 1

Beispiel Nr.	Formel	Bre- chungs- index n_D^{20}	Schmelz- punkt (°C)
2	$t\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2-\text{OH}$	1,5458	
3	$t\text{C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2-\text{OH}$		113-115
4	$^1\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2-\text{OH}$	1,5166	
5	$n\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{S}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2-\text{OH}$	1,5327	
6	$n\text{C}_6\text{H}_{13}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{X})_2-\text{OH}$		62- 64

Beispiel 7



15,8 g (0,075 mol) 4-Mercaptomethyl-2-methyl-6-tert.-butyl-phenol werden in einem 100 ml Zweihalskolben mit einer katalytischen Menge Natriumhydrid versetzt und auf 80 °C erwärmt. Es werden bei dieser Temperatur unter Rühren allmählich 16,2 g (0,08 mol) n-Octyl-glycidylthioether zugegeben. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten bei 80 °C nachgerührt und dann aufgearbeitet.

Ausbeute : 32,1 g = 100 % d. Th., viskose Flüssigkeit

n_D^{20} : 1,5387

Beispiele 8-9 : Analog zu Beispiel 7 werden weitere Verbindungen hergestellt, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

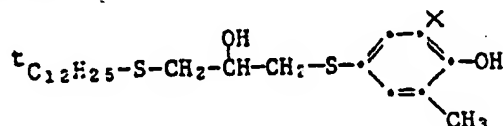
(Siehe Tabelle 2 Seite 13 f.)

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Formel	Bre- chungs- index n_D^{20}
8	$t\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{-S-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{(X)(OH)}$	1,5418
9	$\text{H-C}_6\text{H}_4\text{-S-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{(X)(OH)}$	1,5666

Beispiel 10

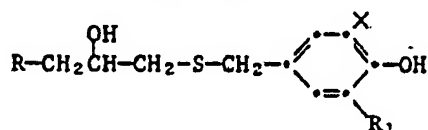
19,5 g 2-tert.-Butyl-6-methyl-4-dimethylaminophenol, 23,4 g 1-Mercapto-3-tert.-dodecylthio-2-hydroxypropan und 105 ml Toluol werden in einem mit Thermometer, Stickstoffeinleitung, Rührer und Kühler versehenen 300 ml Dreihalskolben vorgelegt. Die Mischung wird auf 100-105 °C erhitzt und insgesamt 30 Stunden gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung zweimal mit je 50 ml 1 N HCl und dreimal mit je 75 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Trockenmittels wird das Toluol im Vakuum (0,2 mm) bei 60-65 °C abdestilliert. Rückstand : 36,6 g (98 % der Theorie) der Verbindung der Formel



als blassgelber Sirup. Das NMR-Spektrum entspricht der angegebenen Struktur.

Beispiele 11-17: Analog zu Beispiel 10 werden weitere Verbindungen erhalten, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Tabelle 3



Beispiel Nr.	R ₁	R	Ausbeute (%)	Physikal. Form
11	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S-}$	95	bernstein- farbener Sirup
12	CH_3	$t\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S-}$	98	gelber Sirup
13	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O-}$	94	bernstein- farbener Sirup
14	CH_3	$i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O-}$	95	gelber Sirup

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	R ₁	R	Ausbeute (%)	Physikal. Form
15	^t C ₄ H ₉	C ₈ -C ₁₀ H ₁₇ -H ₂₁ C(=O)-O-	89	bernsteinfarbener Sirup
16	CH ₃	C ₈ -C ₁₀ H ₁₇ -H ₂₁ C(=O)-O-	86	gelber Sirup
17	^t C ₄ H ₉	^t C ₉ H ₁₉ S-	82	bernsteinfarbener Sirup

Beispiel 18

Mit dem Shell-Vierkugel-Apparat werden nach der ASTM-Standard-Methode D 2783-81 (extreme pressure and wear lubricant test for oils and greases, four ball-machine) folgende Werte bestimmt:

1. W.L. = Weld load (Schweislast). Das ist die Last, bei der die 4 Kugeln innerhalb von 10 Sekunden zusammenschweißen.

2. W.S.D. = Wear Scar Diameter in mm: Das ist der mittlere Verschleissdurchmesser bei einer Belastung von 400 N während 60 Minuten.

Als Basisöl wird Catenex® P 941 der Firma Shell verwendet. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Additiv Beispiel Nr.	Konzentration [Gew.-%]	WL [N]	WSD [mm]
Basisöl ohne Additiv	-	1350	0,85
8	1,0	1600	0,55
	2,5	1800	-
9	1,0	1600	0,60
	2,5	1600	-

Beispiel 19 : Stabilisierung von Polybutadien-Kautschuk (Ofenalterung)

100 g Polybutadien (Diene®35 von Firestone) werden auf einem Mischwalzwerk bei 50 °C während 6 Minuten homogen mit 0,25 % der zu prüfenden Verbindung gemischt. Aus den Walzrollen werden bei 80 °C Platten von 10 mm Dicke gepresst. Eine weitere Platte wird ohne Stabilisator auf dieselbe Weise hergestellt.

Die Stabilitätsprüfung wird durch Hitzealterung in einem Umluftofen bei 80 °C vorgenommen. Als Kriterium dient der während der Ofenalterung auftretende unerwünschte Gelgehalt.

Der Gelgehalt nimmt nach einer Induktionsperiode rasch zu. Als willkürliche Definition der Induktionsperiode dient die Zeit, nach welcher ein Gelgehalt von 15 % erreicht wird. Gemessen wird die Induktionszeit.

Die Resultate sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5

Verbindung aus Beispiel Nr.	Induktionszeit bis Gelgehalt von 15 % (in Tagen)
ohne	<7
4	17
13	17
14	17
7	25
6	25

Beispiel 20 : Stabilisierung von Polybutadien-Kautschuk (Brabender)

100 Teile Polybutadien (Diene[®]55 von Firestone) werden mit 0,25 % der zu prüfenden Verbindung in einem Brabender-Plastographen bei 160 °C und 60 Umdrehungen pro Minute während 30 Minuten geknetet. Aus dem Verlauf der Drehmomentskurve wird die Induktionszeit ermittelt, d. h. die Zeit in Minuten bis zum Anstieg des Drehmoments nach dem Drehmomentminimum, welcher Anstieg die Vernetzung des Kautschuks anzeigt.

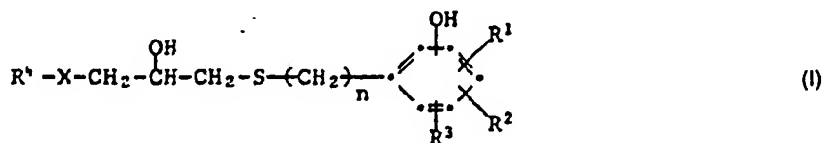
Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6

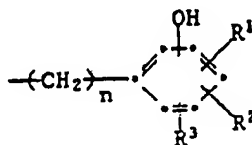
Verbindung aus Beispiel Nr.	Induktionszeit (in Minuten)
ohne	2,0
1	8,0
2	8,8

Patentansprüche

1. Zusammensetzungen enthaltend ein Schmiermittel oder eine Hydraulikflüssigkeit und mindestens eine Verbindung der Formel I

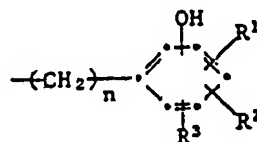


worin X für —S—, —O—, —CO—O—, —CH₂— oder —NR⁵—steht und R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl ist, n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₂₂-Alkyl sind, R³ für Wasserstoff oder Methyl steht und R⁴ C₁-C₂₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C₁-C₈-Alkylresten substituiertes Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl oder die Gruppe



worin R¹, R², R³ und n die angegebene Bedeutung haben, ist.

2. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, wobei in den Verbindungen der Formel I X —S—, —O—, —CH₂— oder —CO—O— bedeutet, n 0 oder 1 ist, R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder tert. Butyl stehen, R³ Wasserstoff ist und R⁴ C₂-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiertes Aryl oder C₇-C₁₀-Aralkyl darstellt.
3. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin X in den Verbindungen der Formel I —S— oder —O— ist.
4. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin R⁴ C₁-C₂₂-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl, vorzugsweise C₄-C₁₂-Alkyl bedeutet.
5. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin R¹ und R² in den Verbindungen der Formel I unabhängig voneinander Methyl oder tert.-Butyl bedeuten und R³ Wasserstoff ist.
6. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1, worin sich die phenolische Hydroxygruppe in den Verbindungen der Formel I in 4-Stellung befindet und die Reste R¹ und R² in ortho-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe angeordnet sind.
7. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, worin X für —S—, —O—, —CH₂— oder —CO—O— steht, n 0 oder 1 ist, die phenolische OH-Gruppe in 4-Stellung steht, R₁ und R₂ die ortho-Stellungen zur phenolischen OH-Gruppe besetzen und unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl bedeuten, R₃ Wasserstoff ist und R₄ C₂-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet.
8. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, enthaltend ein Schmiermittel und mindestens eine Verbindung der Formel I.
9. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, worin X —S—, —O—, —CO—O— oder —CH₂— ist, n die Zahl 0, 1, 2 oder 3 bedeutet, R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl sind, R³ für Wasserstoff oder Methyl steht und R⁴ C₁-C₂₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C₁-C₆-Alkylresten substituiertes Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl oder, falls n 1, 2 oder 3 ist, auch die Gruppe

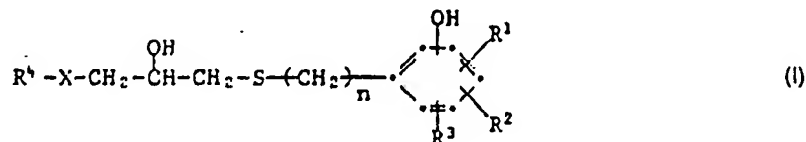


worin R¹, R² und R³ die angegebene Bedeutung haben, ist.

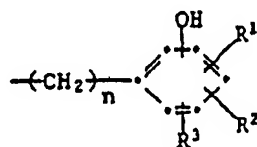
10. Verbindungen gemäss Anspruch 9, worin X —S—, —O—, —CH₂— oder —CO—O— bedeutet, n 0 oder 1 ist, R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder tertiäres C₄-C₈-Alkyl stehen, R³ Wasserstoff ist und R⁴ C₂-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit einem oder zwei C₁-C₄-Alkylresten substituiertes Aryl oder C₇-C₁₀-Aralkyl darstellt.
11. Verbindungen gemäss Anspruch 9, worin R⁴ C₁-C₂₂-Alkyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl, vorzugsweise C₄-C₁₂-Alkyl bedeutet.
12. Verbindungen gemäss Anspruch 9, worin X —O— oder —S— bedeutet.
13. Verbindungen gemäss Anspruch 9, worin die phenolische OH-Gruppe in 4-Stellung steht und R₁ und R₂ unabhängig voneinander Methyl oder tert.-Butyl bedeuten und die beiden ortho-Stellungen zur OH-Gruppe besetzen.
14. Verbindungen gemäss Anspruch 9, worin X für —S—, —O—, —CH₂— oder —CO—O— steht, n 0 oder 1 ist, die phenolische OH-Gruppe in 4-Stellung steht, R₁ und R₂ die ortho-Stellungen zur phenolischen OH-Gruppe besetzen und unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkyl bedeuten, R₃ Wasserstoff ist und R₄ C₂-C₁₂-Alkyl oder Cyclohexyl bedeutet.
15. Verwendung der in Anspruch 9 definierten Verbindungen als Additive für Schmiermittel und Elastomere.
16. Verwendung gemäss Anspruch 15 als Stabilisatoren für Elastomere.
17. Zusammensetzungen, enthaltend ein Schmiermittel oder ein Elastomer und mindestens eine in Anspruch 9 definierte Verbindung.
18. Zusammensetzungen gemäss Anspruch 17, worin das Elastomer ein Polydien, ein halogenhaltiges Polymer oder ein Polyurethan ist.

Claims

1. A composition containing a lubricant or a hydraulic fluid and at least one compound of formula I



wherein X is —S—, —O—, —CO—O—, —CH₂— or —NR⁵—, where R⁵ is hydrogen or C₁-C₆alkyl, n is the number 0, 1, 2 or 3, R¹ and R² are each independently of the other hydrogen or C₁-C₂alkyl, R³ is hydrogen or methyl, and R⁴ is C₁-C₂alkyl, C₅-C₆cycloalkyl, aryl which is unsubstituted or substituted by one or two C₁-C₆alkyl radicals, or is C₇-C₁₂aralkyl or the group



wherein R¹, R², R³ and n have the given meanings.

2. A composition according to claim 1, where in the compounds of formula I, X is —S—, —O—, —CH₂— or —CO—O—, n is 0 or 1, R¹ and R² are each independently of the other hydrogen, methyl or tertiary C₄-C₈alkyl, R³ is hydrogen and R⁴ is C₂-C₁₂alkyl, C₅-C₆cycloalkyl, aryl which is unsubstituted or substituted by one or two C₁-C₄alkyl radicals, or is C₇-C₁₀aralkyl.

3. A composition according to claim 1, wherein X in the compounds of formula I is —S— or —O—.

4. A composition according to claim 1, wherein R⁴ is C₁-C₂₂alkyl or C₅-C₈cycloalkyl, preferably C₄-C₁₂alkyl.

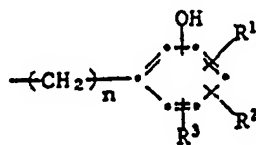
20 5. A composition according to claim 1, wherein R¹ and R² in the compounds of formula I are each independently of the other methyl or tert-butyl, and R³ is hydrogen.

6. A composition according to claim 1, wherein the phenolic hydroxyl group in the compounds of formula I is in 4-position and the radicals R¹ and R² are located in ortho-position to the phenolic hydroxyl group.

25 7. A composition according to claim 1, wherein X is —S—, —O—, —CH₂ or —CO—O—, n is 0 or 1, the phenolic hydroxyl group is in 4-position, R¹ and R² occupy the positions ortho to the phenolic OH group and are each independently of the other C₁-C₆alkyl, R³ is hydrogen, and R⁴ is C₂-C₁₂alkyl or cyclohexyl.

8. A composition according to claim 1, which contains a lubricant and at least one compound of formula I.

9. A compound of formula I according to claim 1, wherein X is —S—, —O—, —CO—O— or —CH₂—, n is the number 0, 1, 2 or 3, R¹ and R² are each independently of the other hydrogen or C₁-C₁₂alkyl, C₅-C₆cycloalkyl, aryl which is unsubstituted or substituted by one or two C₁-C₈alkyl radicals, or is C₇-C₁₂aralkyl or, if n is 1, 2 or 3, is also the group



wherein R¹, R² and R³ have the given meanings.

10. A compound according to claim 9, wherein X is $-S-$, $-O-$, $-CH_2-$ or $-CO-O-$, n is 0 or 1, R¹ and R² are each independently of the other hydrogen, methyl or tertiary C₄-C₈alkyl, R³ is hydrogen, 45 and R⁴ is C₂-C₁₂alkyl, C₃-C₆cycloalkyl, aryl which is unsubstituted or substituted by one or two C₁-C₄alkyl radicals, or is C₇-C₁₀aralkyl.

11. A compound according to claim 9, wherein R⁴ is C₁-C₂₂alkyl or C₅-C₈cycloalkyl, preferably C₄-C₁₂alkyl.

12. A compound according to claim 9, wherein X is —O— or —S—.

13. A compound according to claim 9, wherein the phenolic OH group is in 4-position and R¹ and R² are each independently of the other methyl or tert-butyl and occupy both positions ortho to the OH group.

14. A compound according to claim 9, wherein X is $-S-$, $-O-$, $-CH_2-$ or $-CO-O-$, n is 0 or 1, the phenolic OH group is in 4-position, R¹ and R² occupy the positions ortho to the phenolic OH group and are each independently of the other C₁-C₆alkyl, R³ is hydrogen, and R⁴ is C₂-C₁₂alkyl or cyclohexyl.

55 15. Use of the compound as defined in claim 9 as an additive for lubricants and elastomers.

16. Use according to claim 15 as stabilizers for elastomers.

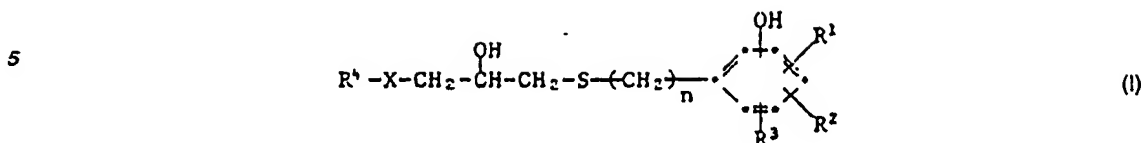
17. A composition containing a lubricant or an elastomer and at least one compound as defined in claim 9.

18. A composition according to claim 17, wherein the elastomer is a polydiene, a halogen-containing polymer or a polyurethane.

Revendications

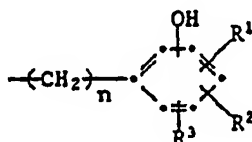
65 1. Compositions qui comprennent un lubrifiant ou un fluide hydraulique avec un ou plusieurs

composés de formule I ci-dessous :



- 10 formule dans laquelle X représente —S—, —O—, —CO—O—, —CH₂— ou —NR⁵, R⁵ étant l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₈, n est le nombre 0, 1, 2 ou 3, R¹ et R² désignent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₁₂, R³ désigne l'hydrogène ou le groupe méthyle et R⁴ un alkyle en C₁-C₂₂, un cycloalkyle en C₅-C₈, un aryle sans substituants ou avec un ou deux alkyles en C₁-C₈, un aralkyle en C₇-C₁₂ ou encore le groupe :

15



dans lequel les divers symboles ont les significations précédentes.

- 25 2. Compositions selon la revendication 1 où, dans les composés de formule I, X représente —S—, —O—, —CH₂— ou —CO—O—, n est le nombre 0 ou 1, R¹ et R² désignent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, le groupe méthyle ou un alkyle tertiaire en C₄-C₈, R³ désigne l'hydrogène et R⁴ un alkyle en C₂-C₁₂, un cycloalkyle en C₅ ou C₆, un aryle pouvant éventuellement porter un ou deux alkyles en C₁-C₄ ou un aralkyle en C₇-C₁₀.

- 30 3. Compositions selon la revendication 1, X dans les composés de formule I étant le soufre ou l'oxygène.

4. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles R⁴ est un alkyle en C₁-C₂₂ ou un cycloalkyle en C₅-C₈, mais de préférence un alkyle en C₄-C₁₂.

5. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles R¹ et R² de la formule I sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, un méthyle ou le groupe butyle tertiaire, et R³ est l'hydrogène.

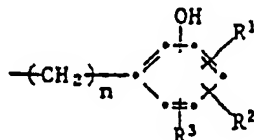
- 35 6. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles l'hydroxyle phénolique du composé de formule I occupe la position 4 et les radicaux R¹ et R² se trouvent aux positions ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique.

7. Compositions selon la revendication 1 dans lesquelles X représente —S—, —O—, —CH₂— ou —CO—O—, n est le nombre 0 ou 1, le groupe OH phénolique occupe la position 4, R¹ et R² occupent les positions ortho par rapport au groupe OH phénolique et sont chacun un alkyle en C₁-C₈, R³ est l'hydrogène et R⁴ un alkyle en C₂-C₁₂ ou le groupe cyclohexyle.

8. Compositions selon la revendication 1 qui comprennent un lubrifiant avec un ou plusieurs composés de formule I.

9. Les composés de formule I selon la revendication 1 dans lesquels X est —S—, —O—, —CO—O— ou —CH₂—, n le nombre 0, 1, 2 ou 3, R¹ et R² sont chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un alkyle en C₁-C₁₂, R³ est l'hydrogène ou le groupe méthyle et R⁴ un alkyle en C₁-C₂₂, un cycloalkyle en C₅-C₈, un aryle pouvant porter éventuellement un ou deux alkyles en C₁-C₈ ou un aralkyle en C₇-C₁₂, ou encore, si n = 1, 2 ou 3, un groupe :

50



55

les divers symboles de ce groupe ayant les définitions précédemment données.

10. Composés selon la revendication 9 dans lesquels X est —S—, —O—, —CH₂— ou —CO—O—, n le nombre 0 ou 1, R¹ et R² sont chacun l'hydrogène ou un méthyle ou un alkyle tertiaire en C₄-C₈, R³ est l'hydrogène et R⁴ un alkyle en C₂-C₁₂, un cycloalkyle en C₅ ou C₆, un aryle pouvant éventuellement porter un ou deux alkyles en C₁-C₄ ou un aralkyle en C₇-C₁₀.

11. Composés selon la revendication 9 dans lesquels R⁴ est un alkyle en C₁-C₂₂ ou un cycloalkyle en C₅-C₈, mais de préférence un alkyle en C₄-C₁₂.

12. Composés selon la revendication 9 dans lesquels X est l'oxygène ou le soufre.

- 65 13. Composés selon la revendication 9 dans lesquels le groupe OH phénolique occupe la position 4

et R¹ et R² sont chacun le groupe méthyle ou le groupe butyle tertiaire et occupent les deux positions ortho par rapport au groupe OH.

14. Composés selon la revendication 9 dans lesquels X est —S—, —O—, —CH₂— ou —CO—O—, n est le nombre 0 ou 1, le groupe OH phénolique occupe la position 4, R¹ et R² occupent les positions ortho par rapport au groupe OH phénolique et sont chacun un alkyle en C₁-C₆, R³ est l'hydrogène et R⁴ un alkyle en C₂-C₁₂ ou le groupe cyclohexyle.

15. L'emploi des composés définis aux revendications 9 à 14 comme additifs à des lubrifiants ou à des élastomères.

16. Emploi selon la revendication 15 comme stabilisants d'élastomères.

17. Compositions qui comprennent un lubrifiant ou un élastomère avec un ou plusieurs composés tels que définis à la revendication 9.

18. Compositions selon la revendication 17, dans lesquelles l'élastomère est un polydiène, un polymère halogéné ou un polyuréthane.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65